

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-292859

(43) 公開日 平成6年(1994)10月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14	J			
B 3 2 B 15/08	G			
C 1 0 M 169/04		9159-4H		
// (C 1 0 M 169/04				
107:44				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-83313

(22) 出願日 平成5年(1993)4月9日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 中元 忠繁

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(72) 発明者 三木 賢二

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 プレス成形性及び加工後塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】潤滑性にすぐれ、強加工のプレス成形ができ、加工後の塗装性、特に、電着塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板、及びそのような樹脂塗装鋼板の製造方法を提供することにある。

【構成】本発明によるプレス成形性及び加工後塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板は、分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂に常温架橋型エポキシ系樹脂1.0～2.0重量%を含有させた樹脂を主体として、球形ポリエチレンワックス粒子0.5～2.0重量%及び鎖状コロイダルシリカをS i O₂として1～3.0重量%含有する樹脂被膜が付着量0.2～3 g/m²にて鋼板の表面に形成され、上記球形ポリエチレンワックス粒子が球形に皮膜中に保持されていることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂に常温架橋型エポキシ系樹脂1.0～2.0重量%を含有させた樹脂を主体として、球形ポリエチレンワックス粒子0.5～2.0重量%及び鎖状コロイダルシリカを SiO_2 として1～3.0重量%含有する樹脂被膜が付着量0.2～3g/m²にて鋼板の表面に形成され、上記球形ポリエチレンワックス粒子が球形に被膜中に保持されていることを特徴とするプレス成形性及び加工後塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板。

【請求項2】球形ポリエチレンワックス粒子の粒子径が0.1～3μmであることを特徴とする請求項1記載の樹脂塗装鋼板。

【請求項3】球形ポリエチレンワックス粒子の融点が一〇〇～一四〇℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載の樹脂塗装鋼板。

【請求項4】鎖状コロイダルシリカの粒径が長さ40～300nmの範囲であることを特徴とする請求項1記載の樹脂塗装鋼板。

【請求項5】球形ポリエチレンワックス粒子が球形に被膜中に保持されていることを特徴とする請求項1記載の樹脂塗装鋼板。

【請求項6】分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂に固形分換算にて常温架橋型エポキシ系樹脂1.0～2.0重量%を含有させた樹脂を主体として、固形分換算にて球形ポリエチレンワックス粒子0.5～2.0重量%及び鎖状コロイダルシリカを SiO_2 として1～3.0重量%含有するコーティング剤を鋼板の表面に塗布し、上記球形ポリエチレンワックス粒子の融点以下の温度にて乾燥させ、上記球形ポリエチレンワックス粒子を樹脂被膜中に球形に保持しつつ、付着量0.2～3g/m²の範囲にて、樹脂被膜を形成させることを特徴とするプレス成形性及び加工後塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板の製造方法。

【請求項7】球形ポリエチレンワックス粒子の粒子径が0.1～3μmであることを特徴とする請求項6記載の樹脂塗装鋼板の製造方法。

【請求項8】球形ポリエチレンワックス粒子の融点が一〇〇～一四〇℃の範囲であることを特徴とする請求項6記載の樹脂塗装鋼板の製造方法。

【請求項9】鎖状コロイダルシリカの粒径が長さ40～300nmの範囲であることを特徴とする請求項6記載の樹脂塗装鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車、家庭電気製品、建材等に用いられるプレス成形性及び加工後塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、鋼板をプレス加工する際には、

2

その加工性を良好にするために、鋼板の表面にプレス油が塗布される。しかし、このように鋼板の表面にプレス油を塗布すれば、その鋼板のプレス加工に際して、プレス油が飛散して、作業環境を悪化させ、或いは公害問題を引き起こし、更には、プレス加工後に脱脂工程を必要とする等の問題がある。

【0003】そこで、プレス油を用いずに、良好なプレス加工性を得るために、従来、鋼板に表面処理を施す方法が種々提案されている。例えば、ミルボンド被膜やワックス被膜を鋼板表面に形成する方法や、又は無機若しくは有機系の固体潤滑剤を含有する樹脂エマルジョンや樹脂水溶液をコーティング剤として用いて、これを鋼板の表面に塗布し、乾燥させて、樹脂被膜を形成する方法等が知られている。特に、鋼板の表面に樹脂被膜を形成させる後者の方法は、強加工する製品の場合や、加工後に脱脂を省略して、尚、塗装が要求される製品のための表面処理方法として、広く用いられている。

【0004】このように、鋼板の表面に樹脂被膜を形成させて樹脂塗装鋼板を得る方法として、従来、例えば、特開昭63-162886号公報に記載されているように、カルボキシル化ポリオレフィン系樹脂にエポキシ樹脂を配合してなるコーティング剤を用いる方法や、或いは特開平3-17189号公報に記載されているように、ウレタン変性ポリオレフィン樹脂に固体潤滑剤としてフッ素系樹脂粒子を添加してなるコーティング剤や、更にこれにワックス粒子を添加してなるコーティング剤を用いる方法等が知られている。

【0005】このように、樹脂被膜中に固体潤滑剤としてフッ素系樹脂粒子を含有させた樹脂塗装鋼板によれば、フッ素系樹脂粒子表面が不活性であることから、樹脂被膜を形成する樹脂との密着性が悪いので、樹脂塗装鋼板の製造時に被膜中のフッ素系樹脂粒子がロールに巻き付き、製品に付着して、製品の外観及び加工後の塗装性を悪化させる。また、固体潤滑剤としてワックス粒子を添加した樹脂被膜を形成させた樹脂塗装鋼板によれば、比重の小さいことと樹脂液との相溶性が悪いことによつて、被膜表面に濃化し、被膜をワックスの軟化点以上の温度にて乾燥させるときに、ワックス粒子が軟化溶解し、被膜の乾燥後に被膜の表面に不均一に付着するために、潤滑剤としての効果は得られるものの、加工後の塗装性が著しく低下する。

【0006】しかも、鋼板に樹脂被膜を形成した後に更に塗装を必要とする場合、特に、粉体塗装や電着塗装を行なう場合は、上記理由によって、これら固体潤滑剤を用いることができない。特に、固体潤滑剤として、フッ素系樹脂粒子を用いた場合には、被膜中に分散させたフッ素系樹脂粒子を脱脂によって容易に除去できないので、塗装性の改善は困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従

3

来の樹脂塗装鋼板における問題を解決するためになされたものであって、樹脂被膜を形成させるための樹脂を含むコーティング剤中に固体潤滑剤として球形ポリエチレンワックス粒子を分散させ、このようなコーティング剤を鋼板の表面に塗布し、乾燥させる際に、上記球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点以下の温度で加熱乾燥させて、樹脂被膜を形成することによって、潤滑性にすぐれ、強加工のプレス成形ができ、加工後の塗装性、特に、電着塗装性にすぐれた樹脂塗装鋼板を得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。即ち、本発明は、潤滑性にすぐれ、強加工のプレス成形ができ、加工後の塗装性、特に、電着塗装性にすぐれた樹脂塗装鋼板、及びそのような樹脂塗装鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によるプレス成形性及び加工後塗装性にすぐれた樹脂塗装鋼板は、分子内にカルボキシル基や水酸基等のような活性水素を有するウレタン系樹脂に常温架橋型エポキシ系樹脂1.0～2.0重量%を含有させた樹脂を主体として、球形ポリエチレンワックス粒子0.5～2.0重量%及び鎖状コロイダルシリカを SiO_2 として1～3.0重量%含有する樹脂被膜が付着量0.2～3g/m²にて鋼板の表面に形成され、上記球形ポリエチレンワックス粒子が球形に被膜中に保持されていることを特徴とする。

【0009】また、このような樹脂塗装鋼板は、本発明に従って、分子内にカルボキシル基や水酸基等のような活性水素を有するウレタン系樹脂に固形分換算にて常温架橋型エポキシ系樹脂1.0～2.0重量%を含有させた樹脂を主体として、固形分換算にて球形ポリエチレンワックス粒子0.5～2.0重量%及び鎖状コロイダルシリカを SiO_2 として1～3.0重量%含有するコーティング剤を鋼板の表面に塗布し、上記球形ポリエチレンワックス粒子の融点以下の温度にて乾燥させ、上記球形ポリエチレンワックス粒子を樹脂被膜中に球形に保持しつつ、付着量0.2～3g/m²の範囲にて、樹脂被膜を形成させることによって得ることができる。

【0010】本発明による樹脂塗装鋼板においては、樹脂被膜を形成する樹脂成分のうち、主たる成分として、分子内に活性水素、例えば、カルボキシル基や水酸基等を有するウレタン系樹脂が用いられ、かかるウレタン系樹脂は、水分散液や水溶液等の水性樹脂として調製される。本発明においては、何ら限定されるものではないが、通常、水又はアルコールのような水溶性有機溶剤を少量含む水を媒体とする水性ウレタン系樹脂が好ましく用いられる。

【0011】このような分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような種々の方法によって得ることができる。例えば、末端イソシアネート基を有するウレタン

4

レポリマーをアミノ基又はヒドロキシル基と共に、スルホン酸基又はカルボキシル基をもつ化合物、例えば、ジアミノカルボン酸のアルカリ又はアンモニウム塩の水溶液と反応させ、鎖延長と同時に乳化を行なう方法や、或いはポリヒドロキシル化合物、分子内に第四級アンモニウム基とヒドロキシル基を有する化合物又は分子内にエポキシ基とヒドロキシル基とを有する化合物等をポリイソシアネートと反応させ、これを水と混合する方法等を挙げることができる。

10 【0012】また、テトラヒドロフラン、酸化プロピレン、酸化エチレン等の重合生成物や共重合生成物であるポリエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等の多価アルコールと、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸等の多価カルボン酸との脱水縮合反応や、又は環状エステルの開環重合反応で得られるポリエステル、ポリアセタール、ポリエステルアミド、ポリチオエーテル等で代表されるポリヒドロキシル化合物と、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、又はヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等で代表されるポリイソシアネート並びに上記の多価アルコール及びエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子量ジアミン類で代表される鎖延長剤とをテトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン等の不活性有機溶剤中で反応せしめてウレタンを得、これを適量の乳化剤を含む水を加えた後、上記不活性有機溶媒を留去する方法を挙げることができる。

30 【0013】更には、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーにジエチレントリアミンのようなポリアルキレンポリアミンを反応させて、ポリウレタン尿素ポリアミンを得、これに酸の水溶液を加えるか、又は上記ポリウレタン尿素ポリアミンにエピクロヒドリンを付加させた後、これに酸の水溶液を加える方法や、上記ポリウレタン尿素ポリアミン、そのアルキルイソシアネート付加物やエピハロヒドリン付加物等に環状ジカルボン酸無水物を反応させた後、塩基性物質の水溶液を混合する方法、上記のポリウレタン尿素ポリアミン又はそのエピハロヒドリン付加物にサルトン酸、ラクトン酸、モノハロゲン化カルボン酸ナトリウムを反応させるか、又は(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル等を反応させた後、加水分解し、次いで、水と混合する方法等を挙げることができる。

40 【0014】上記以外にも、ポリヒドロキシル化合物とポリイソシアネートから得られる末端水酸基又はイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーにジアミン類を

反応させて得られる末端アミノ基の化合物を乳化剤を使用して水に乳化させた後、ポリイソシアネートを加えて高分子化する方法等を挙げることができる。本発明においては、分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂としては、特に、J I S K-7215に準拠して測定した被膜のショアー硬度が30~70であり、鉛筆硬度がH以上であるものが好ましく用いられる。

【0015】本発明による樹脂塗装鋼板の製造においては、用いるコーティング剤は、樹脂被膜を形成する樹脂成分として、述べたように、分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂と共に、その架橋剤として、常温架橋型エポキシ系樹脂を含有する。このように、樹脂被膜を形成するためのコーティング剤における樹脂成分として、ウレタン系樹脂と共に、その架橋剤として常温架橋型エポキシ系樹脂を用いることによって、目的とする被膜強度を有し、強加工のプレス成形における金型の温度上昇や摺動面の極圧に対して、擦り疵や黒変が抑制され、更に、耐食性、塗装性及び加工後の塗装性にすぐれる樹脂塗装鋼板を得ることができる。

【0016】即ち、本発明によれば、ウレタン系樹脂が分子内に活性水素として、例えば、カルボキシル基を有する場合には、エポキシ系樹脂の有するエポキシ基がカルボキシル基と反応してエステル基を形成して架橋を形成し、かくして、被膜を緻密強靱なものとして、プレス成形性及び耐食性が改善される。分子内にカルボキシル基を有するウレタン系樹脂の架橋剤としては、エポキシ系樹脂以外にも、例えば、メラミン系、イソシアネート系、アジリジン系等が知られているが、しかし、これらを架橋剤として用いても、得られる樹脂塗装鋼板が塗装性に劣る。しかし、本発明に従って、分子内に活性水素、好ましくは、カルボキシル基を有するウレタン系樹脂の架橋剤として、エポキシ系樹脂を用いるとき、エポキシ系樹脂は、ウレタン系樹脂の有するカルボキシル基と反応して、水酸基を生成し、この水酸基における活性水素が密着性に寄与するとみられ、すぐれた塗装性を確保することができる。

【0017】本発明において、前記常温架橋型エポキシ系樹脂としては、カルボキシル基等の活性水素との反応性が高く、且つ、ウレタン系樹脂との相溶性がよく、しかも、球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点より低い温度で架橋反応が起こり、液安定性のよいものが好ましく用いられる。このようなエポキシ系樹脂としては、例えば、デナコールEX-313、EX-314、EX-321、EX-421、EX-512、EX-521、EX-147、EX-810、EX-614、(以上、ナガセ化成工業(株)製)リカボンドEX-8S、AP-355B(中央理化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0018】このような常温架橋型エポキシ系樹脂は、樹脂被膜において、1.0~2.0重量%の範囲で含まれる

ことが好ましい。常温架橋型エポキシ系樹脂の含有量が樹脂被膜において、1.0重量%よりも少ないときは、樹脂被膜におけるウレタン系樹脂の架橋が不十分であって、得られる樹脂被膜の硬度が改善されない。しかし、2.0重量%を越えて含まれるときは、得られる樹脂被膜が潤滑性において劣化すると共に、プレス成形において擦り疵を生じやすい。更に、未反応のエポキシ系樹脂が得られる樹脂被膜中に残存することとなり、結果として、得られる樹脂塗装鋼板は、耐食性、特に、加工後の耐食性において劣化する。特に、本発明においては、常温架橋型エポキシ系樹脂は、樹脂被膜において、1~1.0重量%の範囲で含まれることが最も好ましい。

【0019】更に、本発明による樹脂塗装鋼板においては、樹脂被膜中に球形ポリエチレンワックス粒子を0.5~2.0重量%と鎖状コロイダルシリカをSiO₂として1~3.0重量%含有し、このような樹脂被膜が付着量0.2~5g/m²の範囲にて鋼板表面に形成されており、しかも、本発明によれば、上記球形ポリエチレンワックス粒子がその球形の形状を保持しつつ、樹脂被膜中に含まれている。

【0020】本発明による樹脂塗装鋼板において、樹脂被膜中の球形ポリエチレンワックス粒子の含有量が0.5重量%よりも少ないときは、得られる樹脂被膜の潤滑性やプレス成形性の向上が未だ十分でなく、一方、2.0重量%を越えるときは、潤滑性能の点では特に問題ないものの、得られる樹脂被膜と鋼板の密着性が悪く、プレス加工において、被膜が剥離して、加工後の耐食性に劣るようになる。更に、塗装性についても、被膜と塗料の密着性が低下する。特に、本発明においては、樹脂被膜における球形ポリエチレンワックス粒子の含有量は1~1.0重量%の範囲であることが好ましい。

【0021】本発明において用いる球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点は、100~140℃の範囲にあることが好ましい。球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点が100℃よりも低いときは、プレス加工時の金型温度の上昇によって、ポリエチレンワックス粒子が軟化し、液化することによって、鋼板と金型間で液切れ状態を起こし、加工性が劣化する。他方、球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点が140℃を越えるときは、得られる樹脂被膜が良好な潤滑性能をもたない。

【0022】本発明によれば、前記所要のコーティング剤を鋼板の表面に塗布し、これを乾燥させる際に、上記球形ポリエチレンワックス粒子の融点よりも低い温度、従って、100℃よりも低い温度にて加熱乾燥させ、上記球形ポリエチレンワックス粒子を樹脂被膜中に球形に保持しつつ、樹脂被膜を形成させ、かくして、得られる樹脂被膜の潤滑性を一層高めることができる。

【0023】更に、プレス加工後の製品に塗装する際に、その前処理として脱脂が行なわれる場合には、脱脂によって、上記球形ポリエチレンワックス粒子が樹脂被

膜表面より剥離し、樹脂被膜表面に直径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のピンボールが多数発生する。このピンボールが塗装の際の樹脂被膜と塗料との密着性を著しく向上させるアンカー効果を発揮する。特に、このピンボールは、溶剤を用いる脱脂によって多く発生し、より効果を発揮する。脱脂に用いる溶剤としては、例えば、トリクロルエチレン、トリクロルエタン、アセトン等を好ましい例として挙げることができる。尚、アルカリ脱脂においても、脱脂液のpH及び温度制御によって、同様の効果を期待できる。

【0024】上記した樹脂被膜へのピンボールの発生の効果は、プレス加工後、電着塗装を実施する場合に、一層有用である。即ち、電着塗装時に鋼板と塗料界面に発生する水素ガスがこのピンボールより効率的に抜けることによって、塗装外観が大幅に向上するからである。本発明において、このような球形ポリエチレンワックス粒子の効果を最大限に得るには、球形ポリエチレンワックス粒子は、その粒子径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。粒子径が $3 \mu\text{m}$ を超えるときは、水系ウレタン系樹脂中に均一に分散させることが困難となり、その結果として、得られる樹脂被膜の鋼板への密着性及び塗料との密着性も悪化する。他方、球形ポリエチレンワックス粒子の粒径が $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さいときは、球形ポリエチレンワックス粒子の添加による前記樹脂被膜の潤滑性及び耐食性の向上効果を得ることができない。

【0025】本発明において、かかる球形ポリエチレンワックスとしては、例えば、ダイジェットE-17（互応化学（株）製）、KUE-1、KUE-5、KUE-8（三洋化成工業（株）製）、ケミパールW-100、W-200、W-300、W-400、W-500、W-640、W-700（三井石油化学工業（株）製）、エレボンE-20（日華化学（株）製）等のような市販品を好適に用いることができる。

【0026】更に、本発明において用いるコロイダルシリカは、その形状が鎖状であって、その粒子径が長さ $40 \sim 300 \text{nm}$ であり、樹脂被膜における含有量は $1 \sim 30$ 重量%の範囲である。コロイダルシリカの形状が鎖状であることは、樹脂被膜の結合性及び造膜性が球形のコロイダルシリカを用いた場合よりもすぐれる。プレス加工における複合樹脂被膜の耐疵付き性を著しく向上させる。更に、塗料との密着性も、球形コロイダルシリカを用いた場合よりもすぐれる。しかし、用いる鎖状コロイダルシリカの粒子径が長さ 40nm 以下のとき発明、球形コロイダルシリカのもつ特性と差異なく、他方、その長さが 300nm を越えるときは、樹脂被膜の形成に用いる前記コーティング剤のゲル化を誘発し、鋼板表面への塗布が困難となる。本発明において用いるこのような鎖状コロイダルシリカは、例えば、スノーテックスUP（日産化学（株）製）として市販品を入手することができる。

【0027】本発明において、樹脂被膜における鎖状コロイダルシリカの含有量が 1 重量%より少ないときは、得られる被膜の耐食性及び塗装性が十分でなく、他方、 30 重量%を超えるとときは、シリカが増摩剤として作用するようになり、被膜の摩擦係数を高め、潤滑性を低下させることによって、加工後の耐食性及び塗装性をも劣化させる。特に、本発明において、用いる鎖状コロイダルシリカの効果を最大限に得るには、樹脂被膜における含有量を $5 \sim 25$ 重量%の範囲にすることが好ましい。

【0028】本発明においては、このような樹脂被膜の鋼板への付着量が $0.2 \text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないときには、強加工において、所要の潤滑効果及び加工後の耐食性及び塗装性を得ることができない。しかし、付着量が $3 \text{g}/\text{m}^2$ を超えるとときは、鋼板のプレス加工において、複合樹脂被膜の剥離量が増し、例えば、プレス成形において、金型に剥離被膜が蓄積し、プレス成形に支障を生じる。

【0029】本発明において、鋼板素材としては、特に、限定されるものではないが、例えば、亜鉛又は亜鉛合金めっき鋼板、これら鋼板をクロメート処理やリン酸塩処理等の化成処理したもの等が好適に用いられる。本発明による樹脂塗装鋼板は、前述したような水性ウレタン系樹脂に常温架橋型エポキシ系樹脂を球形ポリエチレンワックス粒子のディスパージョンと鎖状コロイダルシリカと共に前記所定の範囲内で分散させて、コーティング剤を調製し、これを鋼板に塗布し、球形ポリエチレンワックスの軟化点以下で乾燥させることによって得ることができる。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、常温架橋型エポキシ樹脂を含有するウレタン系樹脂を主体に、球形ポリエチレンワックスのディスパージョンと鎖状コロイダルシリカを含むコーティング剤を鋼板に塗布し、球形ポリエチレンワックスの軟化点以下で乾燥させることによって、プレス油の塗布なしに、強加工のプレス成形ができ、しかも、加工後の耐食性及び塗装性にもすぐれる樹脂被膜を形成することができる。このような高潤滑性、高耐食性及び塗装性を有する樹脂塗装鋼板は、プレス加工後に直接に塗装でき、また、脱脂することによって、電着塗装が可能になる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下において、ウレタン系樹脂含有する活性水素はカルボキシル基である。

【0032】実施例1

クロメート処理を施した電気亜鉛めっき鋼板（亜鉛付着量 $20 \text{g}/\text{m}^2$ 、クロム付着量 $20 \text{mg}/\text{m}^2$ ）を素材鋼板として用いた。また、以下において、各成分の量は、樹脂被膜形成後の固形分換算による量である。樹脂

被膜のショアーD硬度51のウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス）に常温架橋型エポキシ樹脂を0.5～2.5重量％配合すると共に、球形ポリエチレンワックス（粒子径1～2 μ m、軟化点110℃）粒子10重量％と鎖状コロイダルシリカをSiO₂として10重量％を加え、樹脂中に分散させて、コーティング剤を調製した。

【0033】このコーティング剤を上記鋼板の表面に乾燥付着量1g/m²となるように絞りロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、本発明による樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板について、摺動試験、プレス試験、塩水噴霧試験及び塗装試験を行なって、動摩擦係数、耐型かじり性、耐食性及び塗膜密着性を調べた。

【0034】比較のために、上記と同じウレタン系樹脂にメラミン系、イソシアネート系又はアジリジン系の架*

*橋剤を5重量％配合してコーティング剤を調製し、上記と同様にして樹脂塗装鋼板を得、それらについても、上記と同様にして、摺動試験、プレス試験、塩水噴霧試験及び塗装試験を行なって、動摩擦係数、耐型かじり性、耐食性及び塗膜密着性を調べた。

【0035】動摩擦係数は、摺動試験装置を用いて、加圧力150kgにおける摺動による荷重から求めた。耐型かじり性及び耐黒変性は、単発プレス試験機を用いてプレス成形後、成形品の摺動面の型かじり及び黒変化を目視にて調べた。また、耐食性は、JIS Z-2371に記載された方法に準じ、塩水噴霧試験を行なって調べた。塗膜密着性は、アクリル系及びメラミンアルキッド系塗料を用いて塗装後、基盤目及び基盤目エリクセンによる塗膜の密着性を調べた。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	架橋剤の種類 と添加濃度 (重量%)	1) 動摩擦 係数	2) 耐型か じり性	2) 耐黒変 性	耐食性(hr) ³⁾		2) 塗装性	
					平 板	エリクセン		
本発明	常温架橋型 エポキシ樹脂	1	0.074	◎	◎	408	240	◎
		2	0.071	◎	◎	456	198	◎
		5	0.072	◎	◎	480	240	◎
		10	0.071	◎	◎	502	240	◎
		20	0.073	◎	◎	480	198	◎
比較例	常温架橋型 エポキシ樹脂	0.5	0.082	△	△	144	24	△
		2.5	0.096	△	○	120	24	△
	メラミン系樹脂	5	0.102	○	△	168	48	△
	イソシアネート系樹脂	5	0.121	△	△	120	48	△
	アジリジン系樹脂	5	0.098	×	△	192	72	○
	アジリジン系樹脂	5	0.088	×	△	96	24	△

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0037】実施例2

樹脂被膜のショアーD硬度67のウレタン系樹脂（東亜合成化学（株）製ネオタン）に常温架橋型エポキシ樹脂

を5重量％配合し、更に、球形ポリエチレンワックス（粒子径1～2 μ m、軟化点100℃）粒子10重量％と鎖状コロイダルシリカをSiO₂として10重量％を

加え、分散させて、コーティング剤を調製した。

【0038】また、比較のために、粒子径10～20nmの球形コロイダルシリカをSiO₂として10重量%加え、分散させて、コーティング剤を調製した。このようにして調製したそれぞれのコーティング剤を前記と同じ鋼板の表面に乾燥付着量1g/m²となるように絞り*

*ロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、樹脂塗装鋼板を得た。この樹脂塗装鋼板について、実施例1と同様にしてその性能を調べた。結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

	シリカの 形状と粒子径 nm	1) 動摩擦 係数	2) 耐型か じり性	3) 耐黒変 性	耐食性 hr 3)		4) 塗装性
					平 板	エリクセン	
本発明	鎖状 40～300	0.071	◎	◎	502	240	◎
比較例	球形 10～20	0.082	△	△	360	120	○

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0040】実施例3

実施例1と同様に、樹脂被膜のショアD硬度51のウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス）に常温架橋型エポキシ樹脂を5重量%配合し、更に、鎖状コロイダルシリカ（SiO₂として）10重量%と粒子径0.1～3μmの球形ポリエチレンワックス（軟化点110℃）粒子10重量%を加え、分散させて、コーティング剤を調製した。

【0041】また、比較のために、粒子径が0.1μmよ※

※り小さいものと4μmの球形ポリエチレンワックス（軟化点110℃）粒子10重量%を加え、分散させて、コーティング剤を調製した。このようにして調製したそれぞれのコーティング剤を前記と同じ鋼板の表面に乾燥付着量1g/m²となるように絞りロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、樹脂塗装鋼板を得た。結果を表3に示す。

【0042】

【表3】

	球形ポリエチレン ワックスの粒子径 μm	1) 動摩擦 係数	2) 耐型か じり性	3) 耐黒変 性	耐食性 hr 3)		4) 塗装性
					平 板	エリクセン	
本発明	0.1～1	0.071	◎	◎	502	240	◎
	1～2	0.073	◎	◎	502	240	◎
	2～3	0.071	◎	◎	480	198	◎
比較例	0.1以下	0.130	×	×	168	96	△
	4～5	0.078	△	△	96	24	×

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0043】実施例4

実施例1と同様に、樹脂被膜のショアD硬度51のウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス）に常温架橋型エポキシ樹脂を5重量%配合し、更

に、球形ポリエチレンワックス（粒子径1～2μm、軟化点100℃）粒子0～25重量%と鎖状コロイダルシリカ粒子をSiO₂として0～35重量%分散させて、コーティング剤を調製した。

【0044】このようにして調製したそれぞれのコーティング剤を前記と同じ鋼板の表面に乾燥付着量1g/m²となるように絞りロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、樹脂塗装鋼板を得た。結果*

*を表4及び表5に示す。

【0045】

【表4】

		SiO ₂ 濃度 %	珪素粒 子濃度 %	1) 動摩擦 係数	2) 耐型か じり性	2) 耐黒変 性	耐食性 hr 3)		4) 塗装性
							平 板	エリクセン	
本発明	1	10	0.5	0.078	◎	◎	502	192	◎
	2	10	5	0.071	◎	◎	480	240	◎
	3	10	10	0.073	◎	◎	502	240	◎
	4	10	15	0.072	◎	◎	526	216	◎
	5	10	20	0.071	◎	◎	502	240	◎
比較例	1	0	0	0.295	×	×	96	24	○
	2	10	0	0.198	×	×	120	48	○
	3	10	25	0.075	○	○	144	72	×

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0046】

30 【表5】

		SiO ₂ 濃度 %	ワックス粒 子濃度 %	動摩擦 係数	耐型か じり性	耐黒変 性	耐食性 hr		塗装性
							平 板	エリクセン	
本発明	1	1	10	0.073	◎	◎	480	240	◎
	2	5	10	0.071	◎	◎	502	216	◎
	3	10	10	0.073	◎	◎	526	240	◎
	4	20	10	0.072	◎	◎	526	240	◎
	5	30	10	0.074	◎	◎	502	216	◎
比較例	1	0	0	0.295	×	×	96	24	○
	2	0	10	0.088	×	○	144	48	×
	3	35	10	0.126	○	△	96	24	×

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0047】実施例5

実施例1と同様に、樹脂被膜のショアーD硬度51のウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス）に常温架橋型エポキシ樹脂を5重量%配合し、更に、球形ポリエチレンワックス（粒子径1～2μm、軟化点100℃）粒子10重量%と鎖状コロイダルシリカ粒子をSiO₂として10重量%分散させて、コーティング剤を調製した。

【0048】このようにして調製したそれぞれコーティング剤を前記と同じ鋼板の表面に乾燥付着量0.2～3g/m²となるように絞りロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、樹脂塗装鋼板を得た。結果を表6に示す。

【0049】

【表6】

		樹脂皮膜 付着量 g/m ²	1) 動摩擦 係数	2) 耐型か じり性	3) 耐黒変 性	耐食性 hr 3)		4) 塗装性
						平 板	エリクセ	
本発明	1	0. 2	0.072	◎	◎	464	198	◎
	2	0. 5	0.071	◎	◎	480	216	◎
	3	1. 0	0.073	◎	◎	526	240	◎
	4	2. 0	0.073	◎	◎	526	240	◎
	5	3. 0	0.075	◎	◎	502	216	◎
比較例	1	0. 1	0.134	×	×	120	48	△
	3	4. 0	0.346	○	△	526	360	○

(注) 1) 動摩擦係数は両面同時に測定し、片面で表示した。

2) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

3) 平板およびエリクセン加工材のSST白錆1%発生時間を示した。

【0050】実施例6

実施例1と同様に、樹脂被膜のショアD硬度51のウレタン系樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス）に常温架橋型エポキシ樹脂を5重量%配合し、更に、球形ポリエチレンワックス（粒子径1～2μm、軟化点100℃）粒子10重量%と鎖状コロイダルシリカ粒子をS10₂として10重量%分散させて、コーティング剤を調製した。

【0051】このようにして調製したコーティング剤を*

*前記と同じ鋼板の表面に乾燥付着量1g/m²となるように絞りロールにて塗布し、80℃で乾燥させ、樹脂被膜を形成させて、樹脂塗装鋼板を得た。この樹脂塗装鋼板をトリクロルエタンによる蒸気脱脂及びアルカリスプレー脱脂（液温）電着塗装を実施した。結果を表7に示す。

【0052】

30 表7]

		耐食性 hr	電着塗装後の塗膜物性				
			塗装外観	基盤目 試験	エリクセ ン試験	デュボン 衝撃試験	塩水噴霧 試験
本 発 明	①トリクロルエタン脱脂	890	◎	◎	◎	◎	◎
	②アルカリ脱脂	960	○	◎	◎	◎	○
比較例 脱脂前		840	△	×	×	×	△

(注) 1) ◎極めてよい、○よい、△悪い、×極めて悪いを示す。

2) 平板のSST白錆1%発生時間を示した。

【0053】電着塗装は、日本油脂（株）製アクリルカチオン電着塗料（アクアNo. 4800）を用いて実施した。塗装条件及び塗装後の塗装物性評価を下記に示す。

50 ①塗装条件

19

20

浴温度 28℃
 極比(+/-) 1/4~1/6
 通電時間 2分間
 通電電圧 160~230V
 塗膜膜厚 25μm
 水洗 上水シャワー水洗
 焼付け条件 180℃×20分間

②塗膜物性評価

基盤目試験：塗装後、鋼板に1mm間隔の基盤目を切り、
 テープ剥離試験を行なって、塗膜の剥離を調査した。

【0054】エリクセン試験：エリクセン試験装置を用

いて、塗装後鋼板を4.5mm押し出した後、塗膜のクラック発生状況を調査した。

デュボン衝 試験：デュボン衝 試験装置（高さ300mm×重さ500g×ポンチ径1/2インチ）を用いて衝撃試験を行ない、塗膜のクラック発生状況及びテープ剥離試験による塗膜剥離を調査した。

【0055】塩水噴霧試験（SST）：平板に60°のクロスカットを行ない、塩水噴霧試験240時間経過後の塗膜ふくれ幅及びテープ剥離試験による塗膜剥離と赤錆発生状況を調査した。

10

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 143:02

125:26

107:32)

C 1 0 N 20:00

A 8217-4H

20:06

Z 8217-4H

30:06

30:12

40:24

Z 8217-4H